

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/054049 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/79**,  
18/28, 18/10, C<sup>09J</sup> 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14057

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Dezember 2002 (11.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 62 642.8 20. Dezember 2001 (20.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KREBS, Michael**

[DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE). **BROSA, Katja** [DE/DE]; Vellbrüggenstrasse 5, 41469 Neuss (DE). **FRANKEN, Uwe** [DE/DE]; Haselnussweg 4, 41542 Dormagen (DE). **SCHEFFLER, Ingolf** [DE/DE]; Neukirchener Strasse 69, 41470 Neuss (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, BY, CA, CN, CO, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADHESION PROMOTER FOR REACTIVE POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: HAFTVERMITTLER FÜR REAKTIVE POLYURETHANE

(57) Abstract: Isocyanate-functional silanes made of non-volatile aliphatic or cycloaliphatic polyisocyanates having a steam pressure of less than  $5 \cdot 10^{-5}$  h Pa at 20° C and organo-functional silanes having Zerewitinoff-active hydrogen groups are suitable as adhesion promoters for adhesive, caulking, and coating materials made of polyurethane. Said isocyanate-functional silanes are particularly suitable as an additive to hot-melt-type adhesives and covering adhesives because the adhesives produced therewith can also be applied at high temperatures without emitting hazardous pollutants for work hygiene.

(57) Zusammenfassung: Aus nicht flüchtigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten mit einem Dampfdruck von kleiner als  $5 \cdot 10^{-5}$  h Pa bei 20°C und organofunktionellen Silanen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffgruppen lassen sich isocyanatofunktionelle Silane herstellen, die als haftvermittelnde Zusätze zu Polyurethanen Kleb- und Dichtstoffen sowie Beschichtungsmassen geeignet sind. Insbesondere eignen sie sich als Zusatz zu Schmelzklebstoffen und Kaschierklebstoffen, da die so hergestellten Klebstoffen auch bei erhöhter Temperatur applizierbar sind, ohne das arbeitshygienisch bedenkliche Schadstoffe emittiert werden.

## "Haftvermittler für reaktive Polyurethane"

---

Die vorliegende Erfindung betrifft isocyanatofunktionelle Silane und deren Verwendung als Haftvermittler für reaktive ein- oder zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe oder lösungsmittelhaltige Polyurethan-klebstoffe.

Reaktive Polyurethan- Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere einkomponentige feuchtigkeitshärtende Systeme, enthalten in der Regel bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Urethangruppen, ggf. Harnstoffgruppen und reaktiven Isocyanatgruppen. Für viele Anwendungsfälle sind diese Zusammensetzungen lösungsmittelfrei und sehr hochviskos und/oder pastös, sie werden bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 50°C und etwa 100°C verarbeitet.

Reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind feuchtigkeitshärtende bzw. feuchtigkeitsvernetzende Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert werden, und deren polymere Bestandteile Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z.B. bei H.F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

Kaschierklebstoffe können entweder ähnlich aufgebaut sein wie die reaktiven Schmelzklebstoffe oder sie werden als einkomponentige Systeme aus der Lösung in organischen Lösungsmitteln appliziert, eine weitere Ausführungsform besteht

## 2

aus zweikomponentigen lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Systemen, bei denen die polymeren Bestandteile der einen Komponente Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten und, bei den zweikomponentigen Systemen, enthält die zweite Komponente Polymere bzw. Oligomere mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Epoxigruppen und/oder Carboxylgruppen. Bei diesen zweikomponentigen Systemen werden die Isocyanat-gruppenhaltige Komponente und die zweite Komponente unmittelbar vor der Applikation gemischt, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems.

Reaktive Polyurethan- Kleb-/Dichtstoffe zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden. Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt.

Um eine alterungsbeständige Haftung auf vielen Substraten, insbesondere auf mineralischen Oberflächen, Glas oder Metallen, zu gewährleisten, werden den Polyurethan-Zusammensetzungen haftvermittelnde Substanzen zugesetzt. Bekannt ist ein Zusatz von niedermolekularen, organofunktionellen Silanen, wie z.B. 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropylalkoxysilane, 3-Glycidoxypropylalkoxysilane, 3-Mercaptopropylalkoxysilane, 3-Aminopropylalkoxysilane, 2'-Aminoethyl-3-Aminopropylalkoxysilane oder Vinylalkoxysilane, siehe hierzu z. B. K.L. Mittal (Ed.), "Silanes and other Coupling Agents", Festschrift zu Ehren v. E. P. Plueddemann, 1992, insbesondere S. 3-19, 21-47 und 215-228 oder in E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982. Außer in den vorgenannten Monographien wird diese Vorgehensweise in einer Vielzahl von Patentanmeldungen beschrieben.

Obwohl ein Zusatz von niedermolekularen, organofunktionellen Silanen der vorgenannten Art zu Polyurethan- Kleb- und Dichtstoffen durchaus die erwünschte haftvermittelnde Wirkung zeigt, hat diese Vorgehensweise eine Reihe von

gravierenden Nachteilen. Der Zusatz der vorgenannten isocyanatofunktionellen Silane ist aus arbeitshygienischen Gründen insbesondere bei heiß applizierten Polyurethansystemen bedenklich, da diese als sehr toxisch beim Einatmen einzustufen sind und beim Einatmen Bronchialasthma hervorrufen können, daß heißt eine sensibilisierende Wirkung auf den Atemtrakt haben. Die epoxyfunktionellen, methacrylfunktionellen und vinylfunktionellen Alkoxysilane weisen in Polyurethan-Zusammensetzungen nur eine sehr begrenzte Wirksamkeit auf, da sie nicht in das Polyurethangerüst der reaktiven Polyurethane mit eingebaut werden können. Die mercaptofunktionellen Alkoxysilane sind zwar gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv und werden somit in das Polyurethangerüst mit eingebaut, wegen ihrer Monofunktionalität haben sie jedoch kettenabbrechende Wirkung, so daß diese Verbindungen einen negativen Einfluß auf die Festigkeit derartiger Klebstoffe haben, insbesondere wenn größere Mengen an Haftvermittelnder Substanz zugesetzt werden muß. Wegen ihrer hohen Funktionalität und ihrer Basizität führt die Verwendung von aminofunktionellen Alkoxysilanen häufig zu Stabilitätsproblemen und zur Vergelung während der Lagerung und Handhabung von Polyurethanklebstoffsystemen.

Die JP-10114813 A beschreibt eine flüssige Polyurethanklebstoff-Zusammensetzung enthaltend ein Polyurethanprepolymer mit Isocyanat-Endgruppen und ein Addukt einer Aminosilanverbindung oder einer Mercaptosilanverbindung mit einem organischen Polyisocyanat sowie dem Zusatz einer Epoxysilanverbindung. Diese Zusammensetzungen sollen als Klebstoffe, Dichtstoffe oder Farben Verwendung finden und gute Haftung auf Metallen, Glas, Beton und dergleichen haben und lagerstabil sein und für die Bauindustrie geeignet sein. Weitere Anwendungen sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die JP-2000128949 A beschreibt einkomponentige flüssige Polyurethan-Zusammensetzungen, die feuchtigkeitshärtend sind und die ein Polyurethanprepolymer und eine Silanverbindung enthalten, wobei die Silanverbindung 1,5 oder mehr Isocyanatgruppen und 1,5 oder mehr hydrolysierbare Alkoxygruppen pro Molekül aufweisen soll. Die Silanverbindung soll hergestellt werden durch Addition eines Polyisocyanats mit 3 oder mehr

## 4

Isocyanatgruppen per Molekül mit einem Alkoxysilan mit sekundären Aminogruppen und/oder einer Silanverbindung mit Lysinstruktur, hergestellt durch Addition von Lysindiisocyanat mit 2 oder 3 Isocyanatgruppen mit einem Aminoalkoxysilan mit sekundären Aminogruppen. Diese Zusammensetzungen sollen als Dichtungsmaterial für Automobil-Anwendungen oder als Beschichtungsmassen für die Bauindustrie geeignet sein und gute primerlose Haftung und Härtungseigenschaften und Resistenz gegen Aufschäumen haben.

Die WO-9836007 A1 beschreibt eine Polyurethandichtstoff-Zusammensetzung zum Kleben von Scheiben in der Automobilherstellung. Neben einem Polyurethanprepolymer mit einer Isocyanat-Funktionalität von mindestens 2,0 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens 2000 sowie einem Katalysator sollen diese Zusammensetzungen ein Addukt einer isocyanatreaktiven Silanverbindung und eines Polyisocyanats enthalten. Diese Schrift führt aus, daß diese Polyurethandichtstoff-Zusammensetzung keine Primeranwendung benötigt und eine gute Haftung auf säureresistenten Lackoberflächen aufweist.

Weiterhin ist es bekannt, höherfunktionelle Diisocyanate wie das Biuretisierungsprodukt des Hexamethyldiisocyanates (HDI), bekannt als "Desmodur N 100", Fa. Bayer, an aminofunktionelle Silanmischungen als haftvermittelnde Komponenten einzusetzen. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist die thermische Instabilität des Desmodur N, das unter thermischer Belastung, wie sie z.B. bei der Applikation von Schmelzklebstoffen auftritt, zur Rückspaltung zum leicht flüchtigen Hexamethyldiisocyanat neigt. Außerdem sind derartige Produkte sehr hochviskos und sie beeinflussen die Schmelzstabilität von heiß oder warm applizierten Klebstoffen selbst bei geringen Zugabemengen von 0,5 bis 2 Gew.% negativ.

Weiterhin bekannt ist die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI) mit aminofunktionellen Alkoxysilanen wie z.B. dem 3-Aminopropyltriethoxysilan. Vorteil dieser Zusammensetzungen ist ihre niedrige Viskosität, sie lassen sich jedoch ohne großen Aufwand nicht frei von monomerem IPDI herstellen. Für

Schmelzklebstoffverarbeitungen sind derartige Zusammensetzungen aus toxikologischer Sicht wegen des hohen IPDI-Dampfdruckes kaum geeignet.

Angeichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, haftvermittelnde Zusätze für Polyurethan- Kleb- und Dichtstoffe bereitzustellen, die einen geringen Dampfdruck an monomerem Isocyanat aufweisen, niedrige Viskosität besitzen und gute Schmelzstabilität bei einem breiten Haftungsspektrum aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen, sie beruht im wesentlichen in der Bereitstellung von Reaktionsprodukten eines schwer flüchtigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanates mit einem organofunktionellen Silan, das isocyanatreaktive Gruppen aufweist, die Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff haben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der sogenannten isocyanatofunktionelle Silane als haftvermittelnden Zusatz in Polyurethan Kleb- und Dichtstoffen, insbesondere in Kaschierklebstoffen und Polyurethanschmelzklebstoffen. Besonders geeignet sind monomerenarme Klebstoffe, wie sie beispielsweise in der WO01/40342 sowie den noch unveröffentlichten Schriften DE 10132571.1 und DE 10150722.4 beschrieben sind.

Das eingesetzte "schwer flüchtige" Polyisocyanat zur Herstellung des erfindungsgemäßen isocyanatofunktionellen Silans soll dabei einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als das IPDI aufweisen, d.h. der Dampfdruck des Polyisocyanates soll kleiner als  $5 \cdot 10^{-5}$  hPa bei 20 °C sein. Dabei kann es sich erfindungsgemäß um ein schwer flüchtiges Diisocyanat wie beispielsweise das Dimerfettsäure-Diisocyanat oder das 1,12-Dodecandiisocyanat oder um Polyisocyanate mit höherer Funktionalität und / oder höherem Molekulargewicht handeln, vorzugsweise haben die Polyisocyanate mit einem Molekulargewicht unter etwa 800 3 Isocyanatgruppen pro Molekül.

Die zur Umsetzung geeigneten organofunktionellen Silane sollen eine Funktionalität von kleiner oder gleich 1,3, vorzugsweise kleiner oder gleich 1,2, gegenüber dem Polyisocyanat aufweisen. Als NCO-reaktive Gruppen kommen für das organofunktionelle Silan Hydroxylgruppen, vorzugsweise Mercaptogruppen und, besonders bevorzugt, sekundäre Aminogruppen in Frage.

Als einzusetzendes Polyisocyanat eignet sich das Isocyanurat des Hexamethylen-diisocyanates, z.B. bekannt unter dem Handelsnamen "Desmodur N 3300" von der Fa. Bayer, weiterhin eignen sich prinzipiell die Isocyanuratisierungsprodukte anderer aliphatischer und cycloaliphatischer Diisocyanate wie z.B. des IPDI, z.B. bekannt unter dem Handelsnamen "IPDI-T 1890" von der Fa. Degussa-Hüls oder auch Addukte aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten an niedermolekulare Triole oder auch an Diole mit einem Molekulargewicht unter 2000, vorzugsweise unter 1000. Derartige Addukte sind hochmolekulare Polyisocyanate, ihre Verwendung als Ausgangsmaterial für Kleb- und Dichtstoffbindemittel wird in der WO01/40342 beschrieben, die dort beschriebenen hochmolekularen Diisocyanate sind für die Umsetzung mit den vorgenannten organofunktionellen Silanen sehr gut geeignet. Obwohl die vorgenannten Isocyanurate oder hochmolekularen Polyisocyanate in der Regel noch Spuren der zur Synthese eingesetzten Ausgangsisocyanate enthalten, erfüllt das Hauptprodukt das erfindungsgemäße Kriterium der Schwerflüchtigkeit. Die weiter oben gemachten Angaben des Dampfdruckes beziehen sich bei den Isocyanuraten, Addukten und hochmolekularen Diisocyanaten daher auf das Hauptprodukt und nicht auf die Verunreinigungen.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polyisocyanate sind die Hydrierungsprodukte von aromatischen Diisocyanaten wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $H_{12}$ MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat ( $H_6$ XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-

Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Lysin-diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C<sub>12</sub>DI).

Als Triole eignen sich insbesondere Trimethylolpropan und Glycerin, als Diole entweder  $\alpha,\omega$ -Alkandiole oder Polyethylenglycole, Polypropylenglycole oder Polyesterdiole mit einem Molekulargewicht unter 2000, vorzugsweise unter 1000.

Als organofunktionelle Silane eignen sich neben den vorgenannten Hydroxyfunktionellen Silanen insbesondere das 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, das 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, das 3-Mercaptopropylalkyldiethoxysilan sowie insbesondere das N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, das N-(n-Butyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, das N-(n-Butyl)-3-aminopropylalkoxydiethoxysilan sowie das Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-amin sowie das entsprechende Alkyldiethoxysilylderivat des letztgenannten Silans.

Obwohl es bevorzugt ist, reine sekundäre Aminosilane einzusetzen, können auch Gemische eingesetzt werden, diese sollen jedoch mindestens 70 Gew.%, vorzugsweise über 80 Gew.% an sekundärem Aminosilan enthalten.

Die erfindungsgemäßen isocyanatofunktionellen Silane eignen sich insbesondere als haftvermittelnde Zusätze für Polyurethanschmelzklebstoffe, da sie keine flüchtigen und insbesondere keine toxischen flüchtigen Bestandteile aufweisen, sie lassen sich jedoch auch als haftvermittelnde Zusätze in Dichtstoffen, Kaschierklebstoffen sowie Beschichtungsmitteln verwenden. Insbesondere eignen sie sich für solche Anwendungen, bei denen keine aufwendigen Lüftungseinrichtungen zur Verfügung stehen, d.h. zum Beispiel im Handwerker- und Consumerbereich. Ihr Zusatz zu den Klebstoffen ermöglicht Klebstoff-Formulierungen mit einem breiten Haftungsspektrum, das auch schwer verklebbare Substrate wie z.B. Metalle, mineralische Untergründe oder Glas sowie eine Vielzahl von Kunststoffen umfaßt. Polyurethanschmelzklebstoff-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Silanzusätze enthalten, weisen eine hohe thermische Stabilität und Viskositätsstabilität in der Schmelze auf.



Die Kleb- oder Dichtstoffzusammensetzungen enthalten üblicherweise 0,1 bis etwa 5 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.%, des erfindungsgemäßen isocyanatofunktionellen Silans.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei der Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll, sie sollen lediglich in modellhafter Weise einzelne Ausführungsformen und vorteilhafte Wirkungen der Erfindung darstellen. Alle in den nachfolgenden Beispielen gegebenen Mengenangaben sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent, falls nicht anders angegeben.

## **Beispiele**

### Beispiel 1

59 Gewichtsteilen eines isocyanuratisierten Hexamethylendiisocyanates (MW 504,6 g/mol, Equivalentgewicht 183 g/mol, Restgehalt an monomerem HDI kleiner 0,2 %) wurden mit 41 Gewichtsteilen N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan bis zur Konstanz des Isocyanatgehaltes umgesetzt. Die Viskosität des Umsetzungsproduktes betrug 1,7 Pas bei 60°C. Dieses Silanaddukt war in Substanz bei 60°C über 16 Stunden schmelzstabil. Bei Raumtemperatur ließ es sich ausgezeichnet handhaben.

### Beispiel 2 (Vergleich)

In Anlehnung die Lehre der WO9836007 wurden 69 Gewichtsteile IPDI und 31 Gewichtsteile eines üblichen, kommerziell erhältlichen Aminosilans auf Basis von Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin (enthaltend 40% Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin und 60% 3-Aminopropyltriethoxysilan) bis zur Konstanz des Isocyanatgehaltes umgesetzt. Es entstand ein hochviskoses isocyanatofunktionelles Silanaddukt mit einem NCO-Gehalt von 20% und einer Viskosität von 1 Pa·s bei 20° C. Der Monomergehalt an IPDI der Zubereitung betrug ca. 35%. Dieser übliche Haftvermittler ist bei 60°C weitestgehend schmelzstabil, innerhalb von 7 Stunden stieg die Viskosität von 150 mPas auf 200 mPas, also um ca. 30 % an. In Substanz, d. h. ohne den hohen Überschuß an monomerem IPDI, war dieses

Silanaddukt jedoch schmelzinstabiler. Bei 130°C stieg die Viskosität innerhalb von 6 Stunden von 16 Pas auf 91 Pas, also um 470%, an.

### Beispiel 3

Gemäß der Lehre der noch unveröffentlichten DE 10150722.4 wurde aus 86,40 Teilen einer Mischung aus bei Raumtemperatur flüssigen, amorphen und kristallinen Polyestern mit der mittleren OHZ von 40,8 und 12,57 % Teilen 2,4'-MDI (Reinheit über 97 %) ein Schmelzklebstoff hergestellt. Diesem Schmelzklebstoff 1,03 Teile des Silan-Haftvermittlers aus Beispiel 1 zugesetzt. Die Viskosität bei 130°C betrug 6.500 mPas (Brookfield-Viskosimeter mit Thermosel). Der Schmelzklebstoff zeigte gute Schmelzstabilität und Verarbeitbarkeit. Nach 6 Stunden bei 130° C zeigte sich nur ein Viskositätsanstieg um 100%.

### Beispiel 4 (Vergleich)

Es wurde analog zu Beispiel 3 verfahren, jedoch wurde der Silan-Haftvermittler aus Beispiel 2 verwendet. Die Viskosität stieg nach 6 Stunden bei 130° C um 450% an.

Zur Überprüfung der Haftungseigenschaften der Klebstoff-Formulierungen aus Beispiel 3 und 4 wurden Substrate ausgewählt, die mit üblichen Polyurethan-Schmelzklebstoffen schwierig alterungsbeständig zu verkleben sind.

Nach 7-tägiger Aushärtung der verklebten Substrate bei Raumtemperatur wurden die Prüfkörper einem viertägigen Klimawechselfest, wie er in der Automobilindustrie (gemäß VW P 1200 Norm) üblich ist, ausgesetzt.

Glas	+
V2A	+
Alu-roh 99.5	+/-
Stahl-roh (ST37)	+/-
PMMA	+
PC	+
PS	+
hart-PVC	+
PA 6.6 natur	+

Die Haftungsprüfungen führten in beiden Fällen zu etwa gleich guten Resultaten, jedoch wies der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff eine wesentlich höhere Schmelzstabilität auf und zeigte keine Abgabe von leicht flüchtigem monomerem Isocyanat und keinerlei Rückspaltung eines leicht flüchtigen Isocyanates, so daß der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff auch in arbeitshygienischer Hinsicht die besseren Eigenschaften aufweist.

**Patentansprüche**

1. Isocyanatofunktionelles Silan herstellbar aus einem schwerflüchtigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat und einem organofunktionellen Silan mit NCO-reaktiven Gruppen enthaltend Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff.
2. Isocyanatofunktionelles Silan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyisocyanat einen Dampfdruck von kleiner als  $5 \cdot 10^{-5}$  hPa bei 20° C hat.
3. Isocyanatofunktionelles Silan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organofunktionelle Silan eine Funktionalität von kleiner oder gleich 1,3 gegenüber dem Polyisocyanat aufweist.
4. Isocyanatofunktionelles Silan nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Polyisocyanat ausgewählt wird aus Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanates (HDI), Isocyanurat des Isophorondiisocyanats (IPDI), Addukten aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen.
5. Isocyanatofunktionelles Silan nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organofunktionelle Silan als NCO-reaktive Gruppen Hydroxy-, Mercapto- und / oder sekundäre Aminogruppen aufweist.
6. Verwendung des isocyanatofunktionellen Silans nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als haftvermittelnden Zusatz in Polyurethan- Kleb- und Dichtstoffen, insbesondere in Schmelzklebstoffen oder Kaschierklebstoffen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14057

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/79 C08G18/28 C08G18/10 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 006 132 A (BAYER AG) 7 June 2000 (2000-06-07) claim 1; examples 1-3	1-6
P, X	EP 1 193 278 A (DEGUSSA) 3 April 2002 (2002-04-03) claims 1,6,10,11	1-6
X	US 4 687 533 A (RIZK SIDKY D ET AL) 18 August 1987 (1987-08-18) claims 1,4,5; examples 1-4	1-6
X	WO 94 09046 A (ESSEX SPECIALTY PROD) 28 April 1994 (1994-04-28) claims 1,5-10; example 1B	1-6
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2003

Date of mailing of the international search report

09/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/14057

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 133 395 A (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) cited in the application claims 1,2 ---	1-6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199828 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1998-316780 XP002236171 & JP 10 114813 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 6 May 1998 (1998-05-06) cited in the application abstract ---	1-6
Y	US 4 031 120 A (GERVASE NICHOLAS J) 21 June 1977 (1977-06-21) column 7, line 23 column 11, line 45 - line 65 ---	1-6
Y	EP 0 194 742 A (MINNESOTA MINING & MFG) 17 September 1986 (1986-09-17) page 12, line 10 - line 37; claims 1-11 ---	1-6
X	EP 0 232 971 A (THIOKOL MORTON INC) 19 August 1987 (1987-08-19) page 6, line 26 - line 35; claim 1; example 1 -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14057

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1006132	A	07-06-2000	DE 19855999 A1 EP 1006132 A1 JP 2000169790 A US 6281322 B1	15-06-2000 07-06-2000 20-06-2000 28-08-2001
EP 1193278	A	03-04-2002	DE 10048615 A1 EP 1193278 A1 JP 2002121478 A US 2002042471 A1	11-04-2002 03-04-2002 23-04-2002 11-04-2002
US 4687533	A	18-08-1987	US 4625012 A AU 562732 B2 AU 5653786 A BR 8603631 A CA 1278640 A1 CN 86103179 A DK 349386 A EP 0219185 A1 ES 8704989 A1 FI 860409 A JP 62050319 A KR 9405871 B1 MX 168254 B NO 860457 A NZ 214950 A PT 82491 A ,B ZA 8600674 A	25-11-1986 18-06-1987 05-03-1987 10-03-1987 02-01-1991 04-03-1987 27-02-1987 22-04-1987 01-07-1987 27-02-1987 05-03-1987 24-06-1994 14-05-1993 27-02-1987 30-06-1988 01-05-1986 24-09-1986
WO 9409046	A	28-04-1994	AU 675083 B2 AU 5103193 A BR 9307293 A CN 1086242 A ,B JP 11507399 T WO 9409046 A1 US 5623044 A ZA 9307549 A	23-01-1997 09-05-1994 01-06-1999 04-05-1994 29-06-1999 28-04-1994 22-04-1997 12-04-1995
US 6133395	A	17-10-2000	JP 3263034 B2 JP 2000128949 A	04-03-2002 09-05-2000
JP 10114813	A	06-05-1998	NONE	
US 4031120	A	21-06-1977	AT 351652 B AT 709275 A BE 833508 A1 BR 7505906 A CA 1088696 A1 CA 1095926 A1 CH 618212 A5 DE 2540080 A1 DK 415675 A ,B, FR 2285391 A1 GB 1526953 A IT 1046974 B JP 953152 C JP 51125130 A JP 53034138 B NL 7510952 A ,B,	10-08-1979 15-01-1979 17-03-1976 03-08-1976 28-10-1980 17-02-1981 15-07-1980 25-03-1976 18-03-1976 16-04-1976 04-10-1978 10-09-1980 25-05-1979 01-11-1976 19-09-1978 19-03-1976

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1982)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14057

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4031120	A		SE 425745 B SE 7510043 A SU 1429937 A3 TR 18921 A	01-11-1982 10-05-1976 07-10-1988 20-12-1977
EP 0194742	A	17-09-1986	US 4539345 A AU 582620 B2 AU 5244686 A BR 8600391 A CA 1246273 A1 DE 3666702 D1 EP 0194742 A1 ES 8802446 A1 JP 61183312 A KR 9102084 B1 MX 166690 B ZA 8600414 A	03-09-1985 06-04-1989 07-08-1986 14-10-1986 06-12-1988 07-12-1989 17-09-1986 16-09-1988 16-08-1986 03-04-1991 28-01-1993 26-08-1987
EP 0232971	A	19-08-1987	US 4640868 A AU 583700 B2 AU 6742487 A BR 8700576 A CA 1279144 A1 DK 64387 A EP 0232971 A2 JP 1712448 C JP 3075582 B JP 62185764 A NO 870376 A	03-02-1987 04-05-1989 13-08-1987 08-12-1987 15-01-1991 11-08-1987 19-08-1987 11-11-1992 02-12-1991 14-08-1987 11-08-1987



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14057

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G18/79 C08G18/28 C08G18/10 C09J175/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Hierarchisierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J		
Hierarchisierter aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Wodurch der internationale Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FP 1 006 132 A (BAYER AG) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-6
P, X	EP 1 193 278 A (DEGUSSA) 3. April 2002 (2002-04-03) Ansprüche 1,6,10,11	1-6
X	US 4 687 533 A (RIZK SIDKY D ET AL) 18. August 1987 (1987-08-18) Ansprüche 1,4,5; Beispiele 1-4	1-6
X	WO 94 09046 A (ESSEX SPECIALTY PROD) 28. April 1994 (1994-04-28) Ansprüche 1,5-10; Beispiel 1B	1-6
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. März 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/04/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bodiensteler Scheuer, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14057

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 133 395 A (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 ---	1-6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199828 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1998-316780 XP002236171 & JP 10 114813 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 6. Mai 1998 (1998-05-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-6
Y	US 4 031 120 A (GERVASE NICHOLAS J) 21. Juni 1977 (1977-06-21) Spalte 7, Zeile 23 Spalte 11, Zeile 45 - Zeile 65 ---	1-6
Y	EP 0 194 742 A (MINNESOTA MINING & MFG) 17. September 1986 (1986-09-17) Seite 12, Zeile 10 - Zeile 37; Ansprüche 1-11 ---	1-6
X	EP 0 232 971 A (THIOLKOL MORTON INC) 19. August 1987 (1987-08-19) Seite 6, Zeile 26 - Zeile 35; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1-6

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1006132 A	07-06-2000	DE 19855999 A1 EP 1006132 A1 JP 2000169790 A US 6281322 B1	15-06-2000 07-06-2000 20-06-2000 28-08-2001
EP 1193278 A	03-04-2002	DE 10048615 A1 EP 1193278 A1 JP 2002121478 A US 2002042471 A1	11-04-2002 03-04-2002 23-04-2002 11-04-2002
US 4687533 A	18-08-1987	US 4625012 A AU 562732 B2 AU 5653786 A BR 8603631 A CA 1278640 A1 CN 86103179 A DK 349386 A EP 0219185 A1 ES 8704989 A1 FI 860409 A JP 62050319 A KR 9405871 B1 MX 168254 B NO 860457 A NZ 214950 A PT 82491 A ,B ZA 8600674 A	25-11-1986 18-06-1987 05-03-1987 10-03-1987 02-01-1991 04-03-1987 27-02-1987 22-04-1987 01-07-1987 27-02-1987 05-03-1987 24-06-1994 14-05-1993 27-02-1987 30-06-1988 01-05-1986 24-09-1986
WO 9409046 A	28-04-1994	AU 675083 B2 AU 5103193 A BR 9307293 A CN 1086242 A ,B JP 11507399 T WO 9409046 A1 US 5623044 A ZA 9307549 A	23-01-1997 09-05-1994 01-06-1999 04-05-1994 29-06-1999 28-04-1994 22-04-1997 12-04-1995
US 6133395 A	17-10-2000	JP 3263034 B2 JP 2000128949 A	04-03-2002 09-05-2000
JP 10114813 A	06-05-1998	KEINE	
US 4031120 A	21-06-1977	AT 351652 B AT 709275 A BE 833508 A1 BR 7505906 A CA 1088696 A1 CA 1095926 A1 CH 618212 A5 DE 2540080 A1 DK 415675 A ,B, FR 2285391 A1 GB 1526953 A IT 1046974 B JP 953152 C JP 51125130 A JP 53034138 B NL 7510952 A ,B,	10-08-1979 15-01-1979 17-03-1976 03-08-1976 28-10-1980 17-02-1981 15-07-1980 25-03-1976 18-03-1976 16-04-1976 04-10-1978 10-09-1980 25-05-1979 01-11-1976 19-09-1978 19-03-1976

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4031120 A		SE 425745 B	01-11-1982
		SE 7510043 A	10-05-1976
		SU 1429937 A3	07-10-1988
		TR 18921 A	20-12-1977
EP 0194742 A	17-09-1986	US 4539345 A	03-09-1985
		AU 582620 B2	06-04-1989
		AU 5244686 A	07-08-1986
		BR 8600391 A	14-10-1986
		CA 1246273 A1	06-12-1988
		DE 3666702 D1	07-12-1989
		EP 0194742 A1	17-09-1986
		ES 8802446 A1	16-09-1988
		JP 61183312 A	16-08-1986
		KR 9102084 B1	03-04-1991
		MX 166690 B	28-01-1993
		ZA 8600414 A	26-08-1987
EP 0232971 A	19-08-1987	US 4640868 A	03-02-1987
		AU 583700 B2	04-05-1989
		AU 6742487 A	13-08-1987
		BR 8700576 A	08-12-1987
		CA 1279144 A1	15-01-1991
		DK 64387 A	11-08-1987
		EP 0232971 A2	19-08-1987
		JP 1712448 C	11-11-1992
		JP 3075582 B	02-12-1991
		JP 62185764 A	14-08-1987
		NO 870376 A	11-08-1987